

**Reactive gases mixing apparatus for oxygen-reforming reactors.****Patent number:** JP59030128B**Publication date:** 1984-07-25**Inventor:****Applicant:****Classification:****- international:** B01F5/00; B01F5/00;**- european:** B01F5/00B**Application number:** JP19780500038 19781024**Priority number(s):** WO1978FR00036 19781024; FR19770033493  
19771108**Also published as:**

EP0001946 (A1)

WO7900273 (A1)

FR2407738 (A1)

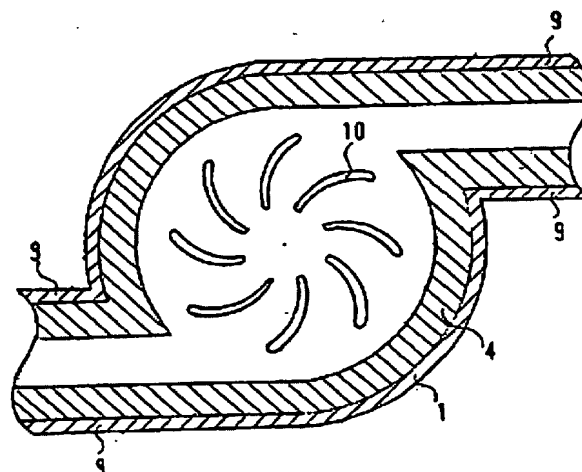
EP0001946 (B1)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP59030128B

Abstract of corresponding document: **EP0001946**

An apparatus intended for mixing very rapidly reactive gases entering in a reforming oxygen reactor, in which a highly exothermic reaction takes place between an oxidizing gas having a high oxygen content, and a process gas containing hydrocarbons and eventually water-vapor, hydrogen and carbon oxides. This apparatus is mainly composed, on the one hand, of a refractory casing (4), into which the process gas is injected tangentially so as to impart the gas a helicoid motion, and on the other hand, of a plurality of parallel channels (7, 10), into which the oxidizing gas is injected at one end to go out at the other end through an orifice of which at least one of the sizes is smaller than 20 mm. The apparatus, according to the present invention, is particularly suitable for reforming oxygen reactors, for producing synthesis gas, operating in more severe conditions than usual.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-30128

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>

B 01 F 5/00  
3/02  
B 01 J 19/26  
C 01 B 3/38

識別記号

庁内整理番号

6639-4G  
6639-4G  
6542-4G  
7918-4G

⑭ 公告 昭和59年(1984) 7月25日

発明の数 1

(全 6 頁)

1

2

⑤ 酸素リホーミング反応器における反応ガスを混合するための装置

② 特 願 昭54-500038

⑥ 出 願 昭53(1978)10月24日

⑧ 国際出願 PCT/FR78/00036

⑦ 国際公開番号 WO 79/00273

⑦ 国際公開日 昭57(1979)5月17日

⑥ 公表番号 昭54-500042

④ 公表日 昭54(1979)10月25日

優先権主張 ③ 1977年11月8日 ③ フランス(F R) ④ 7733493

⑦ 発 明 者 バンキ・デビッド・レオン  
フランス国 75006 パリー・リュサ  
ン・ブラシド 39

⑦ 出 願 人 バンキ・デビッド・レオン  
フランス国 75006 パリー・リ  
ュサン・ブラシド 39

⑦ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

⑥ 参考文献

米国特許 3998934 (U S, A)

西独国特許出願公開 2540307 (D E, A)

仏国特許 2199478 (F R, A)

⑦ 請求の範囲

1 遊離酸素に富むガスと炭化水素を含有するプロセスガスとからの、触媒を含み且つそこで高度の発熱反応が瞬間的に起る酸素リホーミング反応器に入る反応ガスを、該触媒に到達する前に、炭素粒子を形成させることなく非常に迅速に混合するための装置であつて、本質的に  
一円筒状又は截頭円錐状の形状を有し、耐火物で内側がライニングされ、そして1つ又は数個の導管を備えており、その導管を通してプロセスガスが接線方向に注入され、それにより該プロセスガスがその内側を螺旋状に流れるようにされた金属製外殻と、

一該外殻の内部に位置し、その軸を周囲の回転体の形状を有し、且つ該金属製外殻及びその耐火物ライニングを貫通する導管を通過する上記の遊離酸素に富むガスを受入れるディストリビューターと、

一該金属製外殻の軸に平行で、且つ該プロセスガスが該酸素に富むガスと接触するに至るよりも前にその周囲及び間を流れるように配置された多数のチャンネルであつて、該平行チャンネルの各々はその一端が該ディストリビューターに接合され且つ他端は開放されており、これによつて該遊離酸素に富むガスが一端において各チャンネルに注入され且つ他端から噴出してそこで該プロセスガスと接触せしめられ、該遊離酸素に富むガスが噴出せしめられる各平行チャンネルのオリフィスは20 mmより小さい少なくとも1つのデimeンションを有しており、かくして該遊離酸素に富むガスの各ジェットが該プロセスガス中に薄いフィルム又は細い糸状で注入されるようにされたチャンネル

とから成ることを特徴とする混合装置。

2 該遊離酸素に富むガスの出口オリフィスがスロットの形態を有する請求の範囲1に記載の装置。

3 各チャンネルが、該酸素に富むガスが噴出せしめられる端に、スロットで終る二重壁フィツシュテイルを有する円形の管からつくられている請求の範囲1又は2に記載の装置。

4 該チャンネルの少なくとも一部について、各チャンネルが三日月形を有し、該プロセスガスの螺旋状流れを促進する方向に配向されており、そして該酸素に富むガスが噴出せしめられる端に同じ三日月形のスロットを有する請求の範囲1又は2の装置。

5 該酸素に富むガスの出口オリフィスが十字又は星の形状を有し、該十字又は星の各分岐は二重のエッジを有する請求の範囲1に記載の装置。

6 該酸素に富むガスの出口オリフィスが円形又

は楕円形の形状を有する請求の範囲1に記載の装置。

7 該チャンネルの一部が螺旋形を有し、該プロセスガスの螺旋状流れの方向と同じ方向に配合されている請求の範囲1又は2に記載の装置。

#### 明細書

本発明は合成ガスを製造する酸素リホーミング反応器の入口においてガスを非常に迅速に混合するための装置に関する。

酸素リホーミング工学においては、ニッケルをベースとする触媒を充填した耐火物ライニング反応器中で、プロセスガスを遊離酸素含有ガスと反応させ、且つ本質的に断熱条件下に操作することにより部分酸化反応に付す。該プロセスガスはガス状炭化水素と場合により水蒸気、水素、酸化炭素及び窒素とから成る。該酸素含有ガスは高い百分率の分子状酸素と場合により窒素、水蒸気及び二酸化炭素を有する。工業的に実施する場合には、酸素消費を節約するために、反応器中に注入する前に反応ガスをできる限り予備加熱するのが有利であり、そそにより反応の全収率が改善されることが見出されている。

他のプロセスパラメータによつて変わり得るが、或る予備加熱温度を越えると、上記2種の反応ガスが触媒に到達するずつと以前に、該2種の反応ガスが接触するや直ちに反応が開始されることが見出されている。ガス相において起る反応は過剰に高い温度及び触媒に付着してその性能を減じる炭素粒子の生成の如き望ましくない作用を生じることがある。多くの場合において、これらの望ましくない作用は混合装置において使用されるガス混合装置に起因する。何故ならば、それはガス相における反応の速度に比べて遅い速度で反応ガスを混合するからである。実際2つの反応ガスの接触において反応が瞬間的に開始するとき、混合物は未だ均一であることから程遠いのであるが、酸素に富むフラクシオンにおいて起こる高度に発熱性の反応は該フラクシオンの温度を非常に高い水準に上昇させ、このようにして放出された熱は酸素に乏しく炭化水素に富む他のフラクシオンに輻射によつて伝達され、かくしてこのフラクシオンの熱分解を誘発し、結果として反応混合物における炭素粒子の形成を誘発する。

この工業において現在使用されており、2つの

範疇に類別することができる酸素リホーミング反応器においては、上記の望ましくない作用は各範疇に特有の理由のために回避される：

(a) 米国特許第2829113号、第

5 3278452号、第3264066号及び第3388074号に記載された、一次水蒸気リホーミング及びそれに続く空気での二次リホーミングによるアンモニア合成ガスの製造においては、反応ガスの入口温度はガス混合帯域において瞬間的に反応を開始するのに十分に高いが、反応ガスの混合物中の酸素分圧は僅かに1.0～1.5気圧程度で非常に低く、そして一次リホーマーから流れ出るプロセスガスは他の炭化水素よりも熱に対してはるかに安定なメタン以外の炭化水素を何ら含有せず、更に、反応ガスの混合物中のメタン分圧は1.3～1.8気圧程度で非常に低い。これらの条件下にあつては、触媒の上層並びにガス混合帯域における耐火物ライニングは、触媒床の温度よりはるかに高い温度に耐えるように設計されているということを除けば、2種の反応ガスを混合する時何ら特定の注意を払う必要がない。

(b) たとえばフランス特許第1158617号に記載された炭化水素の直接の酸素リホーミングによる合成ガスの製造においては、2種の反応ガスの予備加熱温度は一般に約450℃より低い温度に制限されており、かなりの量の水蒸気がプロセスガスと共に且つ通常は酸素流とも共に導入される。これらの条件下でそしてプロセスガス中に水素が存在しないことにより、反応は触媒に到達する以前にはガス相において殆んど開始することではなく、現在使用されている混合装置は触媒床上で本質的に均質な混合を達成することができる。しかしながら、このような混合装置は、500℃より高温の高い予備加熱温度及び低い水蒸気割合によつて、反応をガス相において認め得る程に開始すべきである場合には満足できるものではないであろう。

フランス特許出願第77-08459号に記載の方法においては、二次酸素リホーミング操作条件は、反応混合物中の酸素分圧ははるかに高いこと、即ち、6～8気圧の範囲にあること、及び該混合物中のメタン分圧が10～15気圧程度でより高いこと、及びプロセスガスはアンモニア合成

ガスのための二次リホーマーにおいて実施される温度に匹敵するか又はより高い温度で反応器中に供給される一方、メタンより重い炭化水素を含有し得るという事実により、この工業において現在実施されている条件よりも厳密にはより厳しいものである。それ故に、上記特許出願の条件に対して、ガス混合装置の新しい概念が必要とされる。

同様にして、もし高い予備加熱温度及び低い水蒸気速度を使用して、炭化水素供給原料の直接の酸素リホーミングによつて低い $H_2/CO$ 比を有する合成ガスを製造するために炭化水素をリホーミングしようとするならば、上記した理由と同じ理由で新規な概念のガス混合装置がやはり必要である。

本発明の目的は、部分酸化反応が問題となる程に進行する以前に、本質的に均質なガス混合物を殆んど瞬間的に得ることを可能とする新規な概念のガス混合装置を提供することによつて、このような要求を的確に満たすことである。

炭化水素の部分酸化による合成ガスの製造分野においては、酸素と供給原料との反応は触媒を使用しないで行なわれ、従つて副反応により形成され得る少量の炭素粒子はこの方法の好結果をもたらす操作に対して不利となるものではない。更に、これらの方法における反応器は酸素リホーミング反応器(900~1100℃)より相当高い温度(1300~1500℃)で操作され、従つて主要な問題は、たとえば、その方法において使用される混合装置を、反応器の過剰の熱から、たとえば内部冷却水循環によつて保護することである。

該部分酸化の分野においては、米国特許第2582938号、第2772149号、第2621117号、第2838105号及び英国特許第726206号、第780120号、第832385号に記載された如き種々の混合装置が考えられた。これらの混合装置においては、酸素流は単一チャンネルを通して注入され、該チャンネルは全流を操作するため大きな断面を持たねばならず、結果としてたとえ酸素は該断面を通して高速度で注入されるとしても、反応ガス混合物中の酸素分子の分散の速度は反応速度に比較して遅い。更に、酸素ジェットはそれがオリフィスを出るときに反応室中の低速度ガスにより取り囲まれ、これは酸素分子の迅速な分散にとつて好まし

くないことである。

米国特許第2772149号の特定の場合において、反応ガスの混合は多孔性ダイヤフラムの表面上で達成され、これは反応ガスの迅速な混合という利点を持つ。しかしながら、該ダイヤフラムの細孔におけるガス流の必然的に低い速度により、反応は大部分該ダイヤフラムの出口表面で進行し、従つて該ダイヤフラムは対応する高い温度に耐えるように設計されなければならない。大容量プラントにおいては、このシステムは多孔性ダイヤフラムに対して非常に大きい表面を必要とし、このことはそれを非実用性且つコスト高にするであろう。

英国特許第726206号の場合においては、混合装置は、或る角度で酸素ジェットが両側から衝突せしめられる薄いフィルムとして反応室中に注入される液体フィードストックに対して特定の設計されている。このような衝突は液体フィードを非常に微細な小滴に分散させるのに特に好適であるが、しかしながらこれは均質なガス混合物を非常に迅速には達成しない。何故ならば、酸素ジェットは高速度反応ガスにより取り囲まれないからである。もし該フィードストックがガス状炭化水素であるならば、特に、かなりの量の水素を含有するならば、対応する容量流速は当量の液体フィード及び酸素流速よりもはるかに大きいであろう；該酸素ジェットはプロセスガスジェットとはその一方の側でしか接触しないので、酸素分子の分散速度は反応速度に比べて余りにも遅すぎるであろう。

上記したすべての理由で、部分酸化プロセスに対して案出された混合装置は、前述の厳しい条件下では、ガス化された炭化水素供給原料の酸素リホーミングに対して好適ではない。何故ならば、炭素生成の危険が完全に排除されるべきであるからである。

カーボンブラックの製造のための米国特許第3998934号に記載の装置の如きガス混合装置を、たとえば該装置の中央パイプ13-14-15に酸素を注入しそして横方向接線方向パイプ16にプロセスガスを注入することによつて、酸素と炭化水素のリフオーミングに対して使用することを考慮することができる。高い予熱温度により反応ガスの接触において反応がただちに開始さ

れるとき、軸線から最も離れている酸素分子と接触するプロセスガス分子が先ず反応して高度に発熱性の反応により高温のガス混合物を生成し、次いで軸線に少し近い酸素分子が該混合物と反応してなお更に高い温度の他のガス混合物を生成し、そして温度が最も高い該装置の軸線に達するまでそのように進行する。このようにして形成される中心ゾーンは、酸素と未だ反応していないが中心ゾーンからの輻射により熱を受け取る周辺ゾーンにおけるプロセスガスよりはるかに高い温度にあり、その故に熱分解 (thermal cracking) を受けて炭素粒子の生成をもたらす。この方法においては、乱流の程度はどうであれ、酸素分子の大部分は既に反応したガスと接触し、従つて高温になり、これは中心ゾーンにおいて高過ぎる温度をつくり出し、そして下流で触媒に付着してプロセスを操作できないようにする炭素粒子の形成を促進する。故に、米国特許第3398934号の装置は反応が2つのガスの接触において瞬間的に開始する酸素リフォーミング反応器の入口において2つの反応ガスを混合するには好適ではない。

一般に、米国特許第3398934号に記載の方法の如きカーボンブラック製造プロセスにおいては、熱は、円筒形反応器の周辺において循環している熱いガスからの輻射によつて、高い乱流のもとで反応器の軸線に沿つて非常に微細な小滴に分散される液体炭化水素に伝達され、その故に流体を混合してカーボンブラックの形成をもたらすフィードの熱分解を誘発することは必要ではない。これに対して、酸素リフォーミングプロセスにおいては、炭素粒子の形成はどうしても回避されなければならないので丁度その逆のことを達成しようと試みられており、これは2つの反応ガスが接触するにつれて反応がガス相において瞬間的に開始される日本特許第1054110号に使用される如き厳しい条件を使用するこれらのプロセスにおいては、触媒に到達する前に、そして酸素がガス相において問題となる程反応する時間を持つ前にすら反応ガスの均一な混合物を非常に迅速に得ることを必要とする。従つて、これらの理由から、炭化水素の熱分解によるカーボンブラックの製造方法に使用されるガス混合装置と同様なガス混合装置をこれらのプロセスに対して使用することはできない。

本発明の根底をなす基本的概念は、上記2種の反応ガスが接触する点で、酸素チャンネルの断面は酸素流を薄い層又は細い糸 (thin thread) の形状にせしめ、それにより非常に短い距離内で該プロセスガス中に酸素分子を分散させる如きものであるべきである、ということである。工業的プラントにおいて使用される酸素流速は非常に大きいので、これは、該酸素流が各々少なくとも1つの非常に減少したデイメンジョンを有する出口オリフィスで終つている多数の平行管を通してプロセスガス中に注入されることを示唆している。該出口オリフィスは20mmより小さく、好ましくは8mmより小さい巾を持つ連続又は非連続のスロットの形状を有することができ、また、該オリフィスはその最小径が20mmより小さく、好ましくは8mmより小さくあるべきである円形又は楕円形状を持つことができる。更に、プロセスガス中への酸素ガスの分散速度を増加させるために、プロセスガスは前記の平行なチャンネルのまわりを螺旋運動しつつ高速度で流れるが、かかる運動は該装置の内表面に沿つたプロセスガスの接線方向注入により得られる。

酸素リフォーミング反応器において広く使用されている高められた温度及び圧力並びに混合装置を触媒の近傍に位置決めする必要により、触媒及び混合装置は両方とも、内側をレンガ又は耐火性セメントの層でライニングされた同じ金属製容器中に位置している。更に、触媒床は大きい直径を必要とするが、これに対して混合装置は減少した空間しか必要とせず、その容量は触媒容量の約3~9%である。

従つて、本発明の装置は2つの部分：即ち、第1にプロセスガスがその中に注入される耐火物で内側をライニングした外殻 (shell) と、第2にデистриビュータ及び酸素流が流れており且つ該外殻の内側にすべてが位置している多数の平行管とから構成される。該外殻の形状は、円形もしくは楕円形断面を有する円筒形であるか、又は截頭円錐状であることができる。触媒帯域との接続部は通常截頭円錐形部分により構成される。

第1図はその好ましい態様の外殻を表わし、円筒形の丸い金属壁1は下方でリフォーミング反応器の触媒区域と接続するための截頭円錐形部分3と連結され、そして上方では酸素流が流れているラ

イン5が貫通する球形端部2で終っている。プロセスガスのための入口接続部は見易くするために第1図には示さなかつた。しかしながら、それらの軸線は水準A-A'に位置しており、そしてそれらはA-A'に沿った断面を表わす第2図及び第3図に示した通り、耐火物内壁4に沿ってプロセスガスに接線方向運動を付与するように位置決めされている。次いで、プロセスガスが下流へ流れて行くにつれて、それは酸素に富むガスを含有する多数のチャンネルのまわり及び間において外殻の内側で螺旋形運動に従う。

酸素に富むガスはライン5を通して入れられ、ライン5はここでは円錐の形状を持つが、該外殻の軸線に沿って他の回転形状 (other shapes of revolution)、たとえば円環体 (torus)、球又は受け皿 (saucer) の形状を持つこともできるデイス تريビュータ6で終る。中央デイス تريビュータ6は、デイス تريビュータの軸線に平行であり、それに溶接され且つその領域にわたって規則的に分布しているすべての多数のチャンネルを供給する。デイス تريビュータ6の直径は、プロセスガス流のための十分な空間を残すために、内側耐火物ライニング4の直径より相当小さい。デイス تريビュータ及びチャンネルはすべて適当なさびない (stainless) 且つ耐火物の合金からつくられており、それらは適当な機械的手段により所定位置に保持される。

第1図に示した本発明の第1の態様に従えば、各酸素チャンネルは、二重壁フィッシュテール (fish-tail) 8で終る80mmより小さい直径の小さな直径の管7から成り、酸素に富むガスがかくして形成されたスロットを通して2つのエッジ間を流れ、該スロットは連続的であるか又は非連続的であり、そして20mmより小さい巾、好ましくは8mmより小さい巾を持つ。各フィッシュテールの平面は、最も近い耐火物内壁に平行な方向又は耐火物内壁に対してたとえば $10^{\circ} \sim 30^{\circ}$ の如き小さな角度でプロセスガスの螺旋形流れを促進する方向に向けられる。わかりやすくするため3本の管のみが第1図に示されているが第2図はすべての管を表わすA-A'に沿った断面を表わし、第2図においてはプロセスガスの入口接続部9は壁に対して接線方向に表わされている。

上記態様の1つの変形に従えば、多数管の出口

端はやつとこ (pliers) によつて管壁を4つ又はいくつかの側面上に絞り出す (squeeze) ことによつて得られる二重エッジを持つ十字又は星の形態を持ち; かくして2つ又はいくつかの交叉したスロットが得られ、各スロットの巾は20mmより小さく、好ましくは8mmより小さい。

上記の態様のものは各小さな直径を持つ制限された数の平行な管を必要とする小又は中容量に対して特に好適である。酸素に富むガスの速度が非常に大きい場合には、該管の数又は直径の何れかを増加させるか、或いは両方同時に増加させることが必要である。この効果はプロセスガスの螺旋形運動に反対作用し、かくしてそれを管に平行な運動に非常に迅速に転化する。この状況を直す一つの方法は少なくとも部分的に、いくらかの管、主として耐火物内壁近くに位置した管に、プロセスガスの方向と同じ方向に向いた螺旋形態を付与することである。

本発明の第二の態様は第3図に示されており、これは第1図のA-A'に沿う断面図であり、酸素管は異なつた形状を持つている。該第二の態様は上記の欠点を回避することを目ろみ、従つて非常に大きい容量に対して好適である。酸素に富んだガスのための各管10は、管間のプロセスガスの螺旋形流れを促進するように配向された二重壁三日月状 (crescent) の形態の断面を持つ。更に、酸素に富んだガスをプロセスガス中に注入するためのスロットは20mmより小さい巾、好ましくは8mmより小さい巾であり、三日月の二つの平行なエッジ間の空間を狭くすることにより得られ、従つて管自体と同じ形状を有する。このようにして、酸素に富むガスの各層又はフィルムは、それがスロットを出る瞬間に、プロセスガスの二つの層間でトラップされ、それによりプロセスガス中に非常に迅速に分散せしめられる。

第1の態様に対すると同様に、第2の態様に対しても、反応帯域における触媒に対する熱い反応ガスの衝撃を減じながら、酸素に富むガスのプロセスガス中への分散を促進するために、少なくとも一部の管にプロセスガスの方向と同じ方向の螺旋形態を付与することが可能である。

酸素チャンネルの出口端におけるオリフィスの最小寸法又は該出口端のスロットの巾は、本質的に、酸素リホーミング反応の厳しさ、即ち、ガス

相におけるプロセスガスと酸素の反応速度及び非常に不均質なガス混合物中の高い反応速度から生じ得る炭素形成及び過剰の温度の危険に依存するであろうということがわかるであろう。従つて、反応速度又は炭素形成の危険が高ければ高い程、出口酸素オリフィスの上記最小寸法又は該スロット巾は小さくすべきである。最も厳しい場合においては、該最小寸法又は該スロット巾は 3 mm より

も小さくすべきである。

本発明の特定の態様を以上に説明してきたが、本発明はそれに限定されるものではなく、従つてそれら添付の請求の範囲の記載並びに本発明の精神及び範囲から逸脱することなくなされ得るいかなるそしてすべての修正をも含むことを意図するものである。

FIG. 1

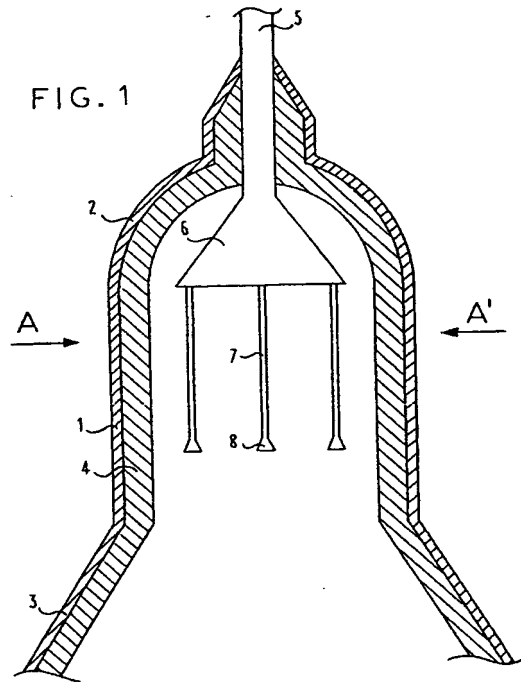


FIG. 2

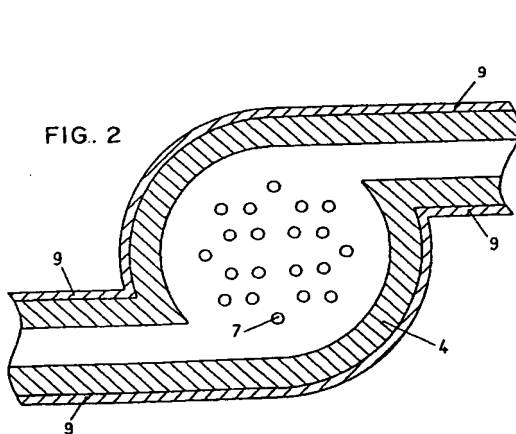


FIG. 3

